(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년05월12일
(11) 등록번호 10-2531001
(24) 등록일자 2023년05월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/24 (2006.01) *H10K 30/00* (2023.01)
H10K 39/00 (2023.01)
(52) CPC특허분류
C07F 7/24 (2013.01)
H10K 30/00 (2023.02)
(21) 출원번호 10-2020-0150774
(22) 출원일자 2020년11월12일
심사청구일자 2020년11월12일
(65) 공개번호 10-2021-0104544
(43) 공개일자 2021년08월25일
(30) 우선권주장
1020200018765 2020년02월17일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020180043518 A*
InfoMat. 2019, Vol.1, pp.211-233. 1부.*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
경북대학교 산학협력단
대구광역시 북구 대학로 80 (산격동, 경북대학교)
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
이상욱
대구광역시 북구 복현로 50 (명문세가 2차) 205동 702호
윤영훈
대구광역시 북구 대현로19길 68-20 센트럴파크1차 201호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이준성

전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 최경윤

(54) 발명의 명칭 **청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막 및 이의 제조방법 및 이를 이용한 전자소자**

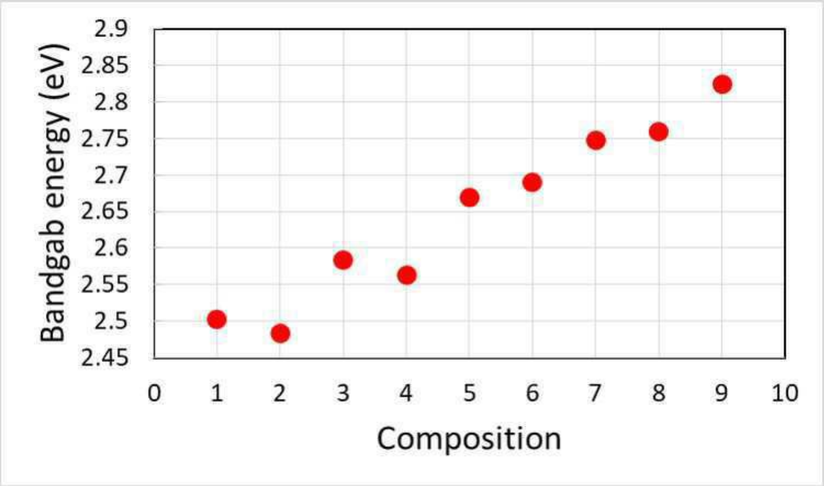
(57) 요 약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유무기 하이브리드 화합물을 포함하는 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막 및 이의 제조방법 및 이를 이용한 전자소자에 대한 것이다.

[화학식 1] $AM(I_xBr_yCl_z)_3$

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도4c



본 발명의 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막은 단일상을 가짐과 동시에 청색(380 - 500 nm) 범위의 밴드갭을 가지므로 청색광을 불순물 없이 높은 정확도로 구현할 수 있다.

또한, 본 발명의 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막을 사용한 전자소자는 자체적으로 색상 구현하므로 컬러 필터 등의 추가적인 소자가 필요 없다.

그리고, 본 발명의 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막 제조방법은 대면적 구현이 가능한 용액공정으로 제조되어, 경제적이고, 반복 생산이 용이하고, 생산 수율이 높다.

(52) CPC특허분류

H10K 39/00 (2023.02)

Y10S 977/812 (2013.01)

(72) 발명자

조한별

경상북도 구미시 산호대로 955 옥계세영리첼프리미엄106동1202호

최원창

대구광역시 북구 대현로9길 9-4 에비앙3 102호

김동회

서울특별시 강남구 개포로124길 27 2동 101호

최영진

서울특별시 강남구 선릉로112길 53 롯데캐슬킹덤아파트 103동 404호

강석범

서울특별시 광진구 능동로28길 23-3, C동 305호 (능동, 능마루)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019R1A2C1084010
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	페로브스카이트형 할로겐화물 반도체 기반의 인공 시각뉴런-시냅스 일체형 소자 연구
기 여 율	1/2
과제수행기관명	
연구기간	2019.09.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019M3D1A2104109
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	
연구사업명	미래소재디스커버리사업
연구과제명	R/G/B 대응 할라이드계 페로브스카이트 소재기반 컬러필터가 필요 없는 적층형 이미지센서 개발 연구
기 여 율	1/2
과제수행기관명	
연구기간	2019.09.27 ~ 2020.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

페로브스카이트 박막으로서,

상기 페로브스카이트 박막의 결정상은 단일상이고 입방정계(Cubic)이며,

상기 페로브스카이트 박막의 밴드갭은 2.484 eV 내지 2.690 eV이고,

할로겐 원소의 구성비에 따라 461 nm 내지 499 nm의 청색광(Blue Light)을 수광 또는 발광할 수 있는 화학식 1 또는 2로 표시되는 에너지 분산 X선 분광법(EDS)을 통해 분석된 성분 조성의 유무기 하이브리드 화합물을 포함하는 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막:

[화학식 1] $MAPb(I_xBr_yCl_z)_3$

화학식 1에서 MA는 CH_3NH_3이고 및

x, y, z는 $0.02 \le x \le 0.07$, $0.40 \le y \le 0.55$, $0.39 \le z \le 0.58$, $x+y+z=1$이고,

[화학식 2] $MAPb(Br_yCl_z)_3$

화학식 2에서 MA는 CH_3NH_3이고 및

y, z는 $0.47 \le y \le 0.67$, $0.33 \le z \le 0.53$, $y+z=1$이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 청색광 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막은

상기 2성분계 할로겐 원소 조성으로

에너지 분산 X선 분광법(EDS)을 통해 분석된 성분 조성은 $MAPb(Br_{0.67}Cl_{0.33})_3$, $MAPb(Br_{0.56}Cl_{0.44})_3$, 또는 $MAPb(Br_{0.47}Cl_{0.53})_3$인 것을 특징으로 하는 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 청색광 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막은

상기 3성분계 할로겐 원소 조성으로

에너지 분산 X선 분광법(EDS)을 통해 분석된 성분 조성은 $MAPb(I_{0.06}Br_{0.55}Cl_{0.39})_3$, $MAPb(I_{0.07}Br_{0.46}Cl_{0.47})_3$, 또는 $MAPb(I_{0.02}Br_{0.40}Cl_{0.58})_3$인 것을 특징으로 하는 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막.

청구항 7

1) MAX(X=I, Br, 또는 Cl)와 PbX_2(X=I, Br, 또는 Cl)를 극성 용매에 용해하여 단일 할로겐 조성의 $MAPbX_3$(X=I, Br, 또는 Cl) 용액을 제조하는 단계;

2) 상기 각 단일 할로겐 조성의 $MAPbI_3$, $MAPbBr_3$ 및 $MAPbCl_3$ 용액을 할로겐 이온의 몰 비율과 동일한 몰 비율로 혼합하여 화학식 1 또는 2로 표시되는 에너지 분산 X선 분광법(EDS)을 통해 분석된 성분 조성의 유무기 하이브리드 화합물을 포함하는 혼합 할로겐 조성 용액을 제조하는 단계;

3) 상기 혼합 할로겐 조성 용액을 5분 내지 20분 동안 UV-오존 처리된 기판 상에 적하한 후 스핀 코팅하는 단계; 및

4) 상기 코팅된 기판을 40℃ 내지 65℃와 100℃ 내지 120℃에서 각각 20 초 내지 5 분, 8 분 내지 1 시간 동안 열처리하는 단계;를 포함하는

청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막 제조방법:

[화학식 1]　　$MAPb(I_xBr_yCl_z)_3$

화학식 1에서 MA는 CH_3NH_3이고 및

x, y, z는 $0.02 \le x \le 0.07$, $0.40 \le y \le 0.55$, $0.39 \le z \le 0.58$, $x+y+z=1$이고,

[화학식 2]　　$MAPb(Br_yCl_z)_3$

화학식 2에서 MA는 CH_3NH_3이고 및

y, z는 $0.47 \le y \le 0.67$, $0.33 \le z \le 0.53$, $y+z=1$이다.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 스핀 코팅하는 단계에서

스핀 코팅 시작 후 스핀 코팅 종료 전 비극성 용매를 적하하여 코팅된 기판을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막 제조방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 극성 용매는 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸포름아마이드(DMF), 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 메탄올, 벤질알코올 에틸아세테이트, 테트라하이드로퓨란, 디클로로메탄, 아세토니트릴, 트리메틸포스페이트(trimethylphosphate), 헥사메틸포스포아마이드(Hexamethylphosphoramide), 및 물 중에서 선택된 적어도 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막 제조방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 비극성 용매는 디에틸에테르(DEE), 디프로필에테르(DPE), 사이클로헥산, 클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌, 및 클로로포름 중에서 선택된 적어도 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막 제조방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

제1항의 박막을 이용하여 제조된 광센서 소자.

청구항 14

제1항의 박막을 이용하여 제조된 이미지 센서 소자.

청구항 15

제1항의 박막을 이용하여 제조된 발광 다이오드(LED) 소자.

청구항 16

제1항의 박막을 이용하여 제조된 태양전지.

청구항 17

제1항의 박막을 이용하여 제조된 광전 변환소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막 및 이의 제조방법 및 이를 이용한 전자소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 단일상을 가짐과 동시에 청색(380 - 500 nm) 범위의 밴드갭을 갖는 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막 및 이의 제조방법 및 이를 이용한 전자소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 스마트 기기 및 고해상도 카메라 기술 발전에 따라 이미지 센서 시장이 지속적으로 커지고 있지만 기존 상용화된 실리콘 기반의 평면형(Bayer-type) 이미지 센서는 컬러필터에 의해 청색 흡수 파장 대역이 좁아 적/녹/청 수광이 비대칭적이다.

[0003] 그에 대한 대안으로 개발된 적층형(Foveon-type) 이미지 센서는 소재 표면의 결함에 의해 청색 파장의 흡수 특성이 좋지 않다.

[0004] 따라서, 우수한 광검출성을 보이는 청색광의 이미지 센서가 필요하다.

[0005] 페로브스카이트 할로겐화물은 긴 캐리어 확산길이, 높은 흡수계수의 광전특성이 우수하며 에너지 밴드갭 조절이 용이하기 때문에 이미지 센서, 광센서 소자 등의 전자 소재로 연구가 많이 진행되고 있다.

[0006] 그러나, 적색/녹색에 해당하는 밴드갭 영역의 소재는 많이 확보되어 있는 반면, 청색 대응의 조성 및 연구는 미비한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 단일상을 가짐과 동시에 청색(380 - 500 nm) 범위의 밴드갭을 갖는 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막 및 이의 제조방법 및 이를 이용한 광센서 소자, 이미지 센서 소자, 발광 다이오드(LED) 소자, 태양전지, 또는 광전 변환소자 등의 전자소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 실시예를 따르는 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막은

[0009] 페로브스카이트 박막으로서,

[0010] 상기 페로브스카이트 박막의 결정상은 단일상이며,

[0011] 상기 페로브스카이트 박막의 밴드갭은 2.47 eV 내지 3.25 eV이고,

[0012] 할로겐 원소의 구성비에 따라 380 nm 내지 500 nm의 청색광(Blue Light)을 수광 또는 발광할 수 있는

[0013] 하기 화학식 1로 표시되는 유무기 하이브리드 화합물을 포함하는

[0014] 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막.

[0015] [화학식 1] $AM(I_xBr_yCl_z)_3$

[0016] 여기서, A는 $C_nH_{2n+1}NH_3^+$(n은 1 내지 18의 정수임), $NH_2CHNH_2^+$, NH_4^+, $HC(NH_2)_2^+$, Cs^+, Rb^+, K^+, Na^+, NF_4^+, NCl_4^+, PF_4^+, PCl_4^+, $CH_3PH_3^+$, $CH_3AsH_3^+$, $CH_3SbH_3^+$, $CH_3BiH_3^+$, PH_4^+, AsH_4^+, SbH_4^+, 및 BiH_4^+ 중에서 선택된 적어도 어느 하나 이상의 1가 양이온이고,

[0017] M은 Pb^{2+}, Sn^{2+}, Ge^{2+}, Si^{2+}, Ti^{2+}, Zr^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, 및 Cu^{2+} 중에서 선택된 적어도 어느 하나 이상의 2가 양이온이고,

[0018] 몰수 x, y, z는 $0 \le x \le 0.4$, $0.05 \le y \le 0.85$, $0.1 \le z \le 0.95$, $x+y+z=1$ 임

[0019] 또한, 본 발명의 실시예를 따르는 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막의 결정상은 입방정계(Cubic)일 수 있다.

[0020] 그리고, 본 발명의 실시예를 따르는 상기 청색광 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막은 상기 할로겐 원소 조성비의 몰수 x, y, z가 $0 \le x \le 0.3$, $0.1 \le y \le 0.8$, $0.2 \le z \le 0.9$, $x+y+z=1$ 일 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명의 실시예를 따르는 상기 청색광 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막은 2성분계 할로겐 원소 조성 또는 3성분계 할로겐 원소 조성일 수 있다.

[0022] 여기서, 본 발명의 실시예를 따르는 상기 청색광 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막은

[0023] 상기 2성분계 할로겐 원소 조성으로

[0024] 에너지 분산 X선 분광법(EDS)을 통해 분석된 성분 조성은

[0025] $MAPb(Br_{0.67}Cl_{0.33})_3$, $MAPb(Br_{0.56}Cl_{0.44})_3$, $MAPb(Br_{0.47}Cl_{0.53})_3$, $MAPb(Br_{0.33}Cl_{0.67})_3$, 또는 $MAPb(Br_{0.23}Cl_{0.77})_3$ 일 수 있다.

[0026] 그리고, 본 발명의 실시예를 따르는 상기 청색광 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막은

[0027] 상기 3성분계 할로겐 원소 조성으로

[0028] 에너지 분산 X선 분광법(EDS)을 통해 분석된 성분 조성은

[0029] $MAPb(I_{0.06}Br_{0.55}Cl_{0.39})_3$, $MAPb(I_{0.07}Br_{0.46}Cl_{0.47})_3$, $MAPb(I_{0.02}Br_{0.40}Cl_{0.58})_3$, 또는 $MAPb(I_{0.01}Br_{0.291}Cl_{0.699})_3$ 일 수 있다.

[0030] 또한, 본 발명의 실시예를 따르는 상기 청색광 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막 제조방법은

[0031] 1) AX(X=I, Br, 또는 Cl)와 MX_2(X=I, Br, 또는 Cl)를 극성 용매에 용해하여 단일 할로겐 조성의 AMX_3(X=I, Br, 또는 Cl) 용액을 제조하는 단계;

[0032] 2) 상기 단일 할로겐 조성의 AMX_3(X=I, Br, 또는 Cl) 용액을 혼합하여 하기 화학식 1로 표시되는 유무기 하이브리드 화합물을 포함하는 혼합 할로겐 조성 용액을 제조하는 단계;

[0033] 3) 상기 혼합 할로겐 조성 용액을 UV-오존 처리된 기판 상에 적하한 후 스핀 코팅하는 단계; 및

[0034] 4) 상기 코팅된 기판을 열처리하는 단계;를 포함하는

[0035] 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막 제조방법.

[0036] [화학식 1] $AM(I_xBr_yCl_z)_3$

[0037] 여기서, A는 $C_nH_{2n+1}NH_3^+$(n은 1 내지 18의 정수임), $NH_2CHNH_2^+$, NH_4^+, $HC(NH_2)_2^+$, Cs^+, Rb^+, K^+, Na^+, NF_4^+, NCl_4^+, PF_4^+, PCl_4^+, $CH_3PH_3^+$, $CH_3AsH_3^+$, $CH_3SbH_3^+$, $CH_3BiH_3^+$, PH_4^+, AsH_4^+, SbH_4^+, 및 BiH_4^+ 중에서 선택된 적어도 어느 하나 이상의 1가 양이온이고,

[0038] M은 Pb^{2+}, Sn^{2+}, Ge^{2+}, Si^{2+}, Ti^{2+}, Zr^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, 및 Cu^{2+} 중에서 선택된 적어도 어느 하나 이상의 2가 양이온이고,

[0039] 몰수 x, y, z는 $0 \leq x \leq 0.4$, $0.05 \leq y \leq 0.85$, $0.1 \leq z \leq 0.95$, $x+y+z=1$ 임

[0040] 여기서, 본 발명의 실시예를 따르는 상기 청색광 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막 제조방법은

[0041] 상기 스핀 코팅하는 단계에서

[0042] 스핀 코팅 시작 후 스핀 코팅 종료 전 비극성 용매를 적하하여 코팅된 기판을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0043] 또한, 본 발명의 실시예를 따르는 상기 청색광 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막 제조방법의

[0044] 상기 극성 용매는 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸포름아마이드(DMF), 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 메탄올, 벤질알코올 에틸아세테이트, 테트라하이드로퓨란, 디클로로메탄, 아세토니트릴, 트리메틸포스페이트(trimethylphosphate), 헥사메틸포스포아마이드(Hexamethylphosphoramide), 및 물 중에서 선택된 적어도 어느 하나 이상일 수 있다.

[0045] 그리고, 본 발명의 실시예를 따르는 상기 청색광 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막 제조방법의

[0046] 상기 비극성 용매는 디에틸에테르(DEE), 디프로필에테르(DPE), 사이클로헥산, 클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌, 및 클로로포름 중에서 선택된 적어도 어느 하나 이상일 수 있다.

[0047] 또한, 본 발명의 실시예를 따르는 페로브스카이트 할로겐화물 박막 제조방법은

[0048] 페로브스카이트 할로겐화물 박막 제조방법으로서

[0049] 기계화학적 합성방법으로 2성분계 할로겐 원소 또는 3성분계 할로겐 원소의 페로브스카이트 할로겐화물 분말을 화학양론적 조성으로 합성한 후

[0050] 청색광을 수광하는 조성 영역을 도출한 다음

[0051] 상기 조성 영역의 페로브스카이트 할로겐화물 박막을 용액방식으로 제조하는 것을 포함할 수 있다.

[0052] 여기서, 본 발명의 실시예를 따르는 페로브스카이트 할로겐화물 박막 제조방법의

[0053] 상기 기계화학적 합성방법은

[0054] 1) AX(X=I, Br, 또는 Cl)와 MX_2(X=I, Br, 또는 Cl)를 비극성 용매와 혼합한 후 볼과 함께 용기에 넣고 볼밀링한 다음 상기 비극성 용매를 제거하여 단일 할로겐 조성의 AMX_3(X=I, Br, 또는 Cl) 페로브스카이트 할로겐화물 분말을 제조하는 단계; 및

[0055] 2) 상기 단일 할로겐 조성의 AMX_3(X=I, Br, 또는 Cl) 페로브스카이트 할로겐화물 분말을 혼합한 후 볼과 함께 용기에 넣고 볼밀링하여 혼합 할로겐 조성의 페로브스카이트 할로겐화물 분말을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0056] 또한, 본 발명의 실시예를 따르는 상기 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막을 이용하여 제조된 광센서 소자, 이미지 센서 소자, 발광 다이오드(LED) 소자, 태양전지, 또는 광전 변환소자를 제공한다.

발명의 효과

[0057] 본 발명의 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막은 단일상을 가짐과 동시에 청색(380 -

500 nm) 범위의 밴드갭을 가지므로 종래 기술로 구현하지 못한 청색광을 불순물 없이 높은 정확도로 구현할 수 있다.

[0058] 또한, 본 발명의 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막은 청색광 구현을 위한 다양한 조성군으로 체계적으로 형성되고 반복 재현되므로, 상기 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막을 사용한 전자소자의 여러 다른 제작 환경에 유연하게 대응하여 청색광을 정밀하게 구현할 수 있다.

[0059] 그리고, 본 발명의 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막을 사용한 전자소자는 자체적으로 색상 구현하므로 컬러 필터 등의 추가적인 소자가 필요 없다.

[0060] 또한, 본 발명의 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막 제조방법은 대면적 구현이 가능한 용액공정으로 제조되어, 경제적이고, 반복 생산이 용이하고, 생산 수율이 높다.

[0061] 그리고, 본 발명에서 제조된 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막을 사용한 전자소자는 광센서 소자, 이미지 센서 소자, 발광 다이오드(LED) 소자, 태양전지, 또는 광전 변환소자 등으로 다양하게 제작할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0062] 도 1은 $MAPbI_3$, $MAPbBr_3$, $MAPbCl_3$의 삼원상태도로서, 분홍색 영역은 단일상, 회색과 파란색 영역은 다중상 영역이다.

도 2는 페로브스카이트 할로겐화물 분말의 광학적 밴드갭의 삼성분계 다이어그램이다.

도 3은 페로브스카이트 혼합 할로겐화물 박막의 조성 및 밴드갭 그래프이다.

도 4a는 실시예의 페로브스카이트 혼합 할로겐화물 박막의 X-ray 회절 분석법(XRD)의 분석 결과 그래프이고, 도 4b는 실시예의 페로브스카이트 혼합 할로겐화물 박막의 자외선-가시광선 분광법(UV-Vis spectroscopy)의 분석 결과 그래프이고, 도 4c는 실시예의 페로브스카이트 혼합 할로겐화물 박막의 밴드갭 그래프이다.

도 5a는 광센서 소자의 모식도이고, 도 5b는 상기 광센서 소자의 일 실시예의 단면 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 6a 내지 도 6i는 서로 다른 광 세기에 대한 각 박막 조성 기반 광센서 소자의 I-V 곡선을 보여주는 그래프이다.

도 7a 내지 도 7f는 각 박막 조성 기반 광센서의 특성 그래프로서, 도 7a는 온/오프 비율(on/off ratio), 도 7b는 응답성(responsivity)과 검출도(detectivity), 도 7c는 암전류 밀도(dark current density), 도 7d는 시간에 따른 온/오프 변조(on/off modulation), 도 7e는 외부 양자 효율(external quantum efficiency; EQE), 그리고 도 7f는 450 nm 파장에 대한 외부 양자 효율(EQE)을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0063] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이므로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다.

[0064] 본 명세서에서 사용되는 "포함하는"과 같은 표현은, 해당 표현이 포함되는 문구 또는 문장에서 특별히 다르게 언급되지 않는 한, 다른 실시예를 포함할 가능성을 내포하는 개방형 용어(open-ended terms)로 이해되어야 한다.

[0065] 본 명세서에서 사용되는 "바람직한" 및 "바람직하게"는 소정 환경 하에서 소정의 이점을 제공할 수 있는 본 발명의 실시 형태를 지칭한다. 그러나, 동일한 환경 또는 다른 환경 하에서, 다른 실시 형태가 또한 바람직할 수 있다. 추가로, 하나 이상의 바람직한 실시 형태의 언급은 다른 실시 형태가 유용하지 않다는 것을 의미하지 않으며, 본 발명의 범주로부터 다른 실시 형태를 배제하고자 하는 것은 아니다.

[0066] 이하, 본 발명의 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막에 대해 구체적으로 설명한다.

[0067] 본 발명은

[0068] 페로브스카이트 박막으로서,

[0069] 상기 페로브스카이트 박막의 결정상은 단일상이며,

[0070] 상기 페로브스카이트 박막의 밴드갭은 2.47 eV 내지 3.25 eV이고,

[0071] 할로겐 원소의 구성비에 따라 380 nm 내지 500 nm의 청색광(Blue Light)을 수광 또는 발광할 수 있는

[0072] 하기 화학식 1로 표시되는 유무기 하이브리드 화합물을 포함할 수 있다.

[0073] [화학식 1] $AM(I_xBr_yCl_z)_3$

[0074] 여기서, A는 $C_nH_{2n+1}NH_3^+$(n은 1 내지 18의 정수임), $NH_2CHNH_2^+$, NH_4^+, $HC(NH_2)_2^+$, Cs^+, Rb^+, K^+, Na^+, NF_4^+, NCl_4^+, PF_4^+, PCl_4^+, $CH_3PH_3^+$, $CH_3AsH_3^+$, $CH_3SbH_3^+$, $CH_3BiH_3^+$, PH_4^+, AsH_4^+, SbH_4^+, 및 BiH_4^+ 중에서 선택된 적어도 어느 하나 이상의 1가 양이온이고,

[0075] M은 Pb^{2+}, Sn^{2+}, Ge^{2+}, Si^{2+}, Ti^{2+}, Zr^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, 및 Cu^{2+} 중에서 선택된 적어도 어느 하나 이상의 2가 양이온이고,

[0076] 몰수 x, y, z는 $0 \leq x \leq 0.4$, $0.05 \leq y \leq 0.85$, $0.1 \leq z \leq 0.95$, $x+y+z=1$ 임

[0077] 이때, 상기 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막은 단일상을 가짐과 동시에 청색(380 - 500 nm) 범위의 밴드갭을 가지므로, 청색광을 불순물 없이 높은 정확도로 구현할 수 있다.

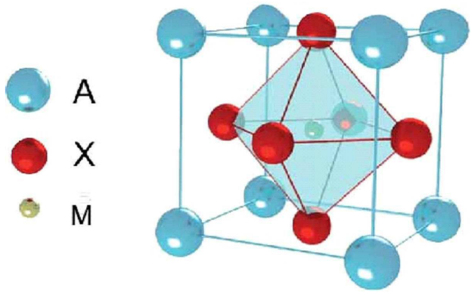
[0078] 여기서, 상기 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막 은 밴드갭 조절이 용이하고, 상기 페로브스카이트 박막의 밴드갭은 2.47 eV 내지 3.25 eV로 조절되어 청색광을 수광 또는 발광할 수 있다.

[0079] 또한, 상기 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막은 상기 화학식 1로 표시되는 유무기 하이브리드 화합물일 수 있다.

[0080] 그리고, 상기 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막의 결정상은 입방정계(Cubic)일 수 있다.

[0081] 여기서, 상기 입방정계 결정상은 하기 결정 구조식 1과 같이, 육면체 구조의 중심 금속 M 주변의 6개의 면 중앙에 할로겐 원소 X(I, Br, 또는 Cl)가 위치하고 있고, 8개의 모서리에 A가 위치하고 있는 구조이다.

[0082] [결정 구조식 1]



[0083]

[0084] 또한, 상기 청색광 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막은

[0085] 상기 할로겐 원소 조성비의 몰수 x, y, z가 $0 \leq x \leq 0.3$, $0.1 \leq y \leq 0.8$, $0.2 \leq z \leq 0.9$, $x+y+z=1$ 일 수 있다.

[0086] 또한, 상기 청색광 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막은 2성분계 할로겐 원소 조성 또는 3성분계 할로겐 원소 조성일 수 있다.

[0087] 여기서, 상기 청색광 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막은

[0088] 상기 2성분계 할로겐 원소 조성으로

[0089] 에너지 분산 X선 분광법(EDS)을 통해 분석된 성분 조성은

[0090] $MAPb(Br_{0.67}Cl_{0.33})_3$, $MAPb(Br_{0.56}Cl_{0.44})_3$, $MAPb(Br_{0.47}Cl_{0.53})_3$, $MAPb(Br_{0.33}Cl_{0.67})_3$, 또는 $MAPb(Br_{0.23}Cl_{0.77})_3$일 수 있다.

[0091] 또한, 상기 청색광 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막은

[0092] 상기 3성분계 할로겐 원소 조성으로

[0093] 에너지 분산 X선 분광법(EDS)을 통해 분석된 성분 조성은

[0094] $MAPb(I_{0.06}Br_{0.55}Cl_{0.39})_3$, $MAPb(I_{0.07}Br_{0.46}Cl_{0.47})_3$, $MAPb(I_{0.02}Br_{0.40}Cl_{0.58})_3$, 또는 $MAPb(I_{0.01}Br_{0.291}Cl_{0.699})_3$일 수 있다.

[0095] 여기서, 상기 2성분계 할로겐 원소 조성 또는 3성분계 할로겐 원소 조성의 청색광 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막 조성은 에너지 분산 X선 분광법(EDS)을 통해 분석된 성분 조성일 수 있다.

[0096] 이하, 본 발명의 청색광 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막 제조방법에 대해 구체적으로 설명한다.

[0097] 본 발명의 청색광 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막 제조방법은

[0098] 1) AX(X=I, Br, 또는 Cl)와 MX_2(X=I, Br, 또는 Cl)를 극성 용매에 용해하여 단일 할로겐 조성의 AMX_3(X=I, Br, 또는 Cl) 용액을 제조하는 단계;

[0099] 2) 상기 단일 할로겐 조성의 AMX_3(X=I, Br, 또는 Cl) 용액을 혼합하여 하기 화학식 1로 표시되는 유무기 하이브리드 화합물을 포함하는 혼합 할로겐 조성 용액을 제조하는 단계;

[0100] 3) 상기 혼합 할로겐 조성 용액을 UV-오존 처리된 기판 상에 적하한 후 스핀 코팅하는 단계; 및

[0101] 4) 상기 코팅된 기판을 열처리하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0102] [화학식 1] $AM(I_xBr_yCl_z)_3$

[0103] 여기서, A는 $C_nH_{2n+1}NH_3^+$(n은 1 내지 18의 정수임), $NH_2CHNH_2^+$, NH_4^+, $HC(NH_2)_2^+$, Cs^+, Rb^+, K^+, Na^+, NF_4^+, NCl_4^+, PF_4^+, PCl_4^+, $CH_3PH_3^+$, $CH_3AsH_3^+$, $CH_3SbH_3^+$, $CH_3BiH_3^+$, PH_4^+, AsH_4^+, SbH_4^+, 및 BiH_4^+ 중에서 선택된 적어도 어느 하나 이상의 1가 양이온이고,

[0104] M은 Pb^{2+}, Sn^{2+}, Ge^{2+}, Si^{2+}, Ti^{2+}, Zr^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, 및 Cu^{2+} 중에서 선택된 적어도 어느 하나 이상의 2가 양이온이고,

[0105] 몰수 x, y, z는 $0 \le x \le 0.4$, $0.05 \le y \le 0.85$, $0.1 \le z \le 0.95$, $x+y+z=1$ 임

[0106] 상기 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막 제조방법은 대면적 구현이 가능한 용액공정으로 제조되어, 경제적이고, 반복 생산이 용이하고, 생산 수율이 높다.

[0107] 또한, 상기 청색광 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막 제조방법은

[0108] 상기 스핀 코팅하는 단계에서

[0109] 스핀 코팅 시작 후 스핀 코팅 종료 전 비극성 용매를 적하하여 코팅된 기판을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0110] 여기서, 상기 스핀 코팅 시작 후 스핀 코팅 종료 전 비극성 용매를 적하하였을 때 코팅면의 모폴러지가 조절되어 코팅면이 균일하게 형성될 수 있다.

[0111] 또한, 상기 청색광 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막 제조방법의 상기 극성 용매는 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸포름아마이드(DMF), 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 메탄올, 벤질알코올 에틸아세테이트, 테트라하이드로퓨란, 디클로로메탄, 아세토니트릴, 트리메틸포스페이트(trimethylphosphate), 헥사메틸포스포아마이드(Hexamethylphosphoramide), 및 물 중에서 선택된 적어도 어느 하나 이상일 수 있다.

[0112] 그리고, 상기 청색광 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막 제조방법의 상기 비극성 용매는 디에틸에테르(DEE), 디프로필에테르(DPE), 사이클로헥산, 클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌, 및 클로로포름 중에서 선택된 적어도 어느 하나 이상일 수 있다.

[0113] 일 실시예에 있어서, 상기 청색광 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막 제조방법은 혼합 할로겐 조성 용액을 코팅 및 경화하는 방법으로 제조한다.

[0114] 우선, 상기 혼합 할로겐 조성 용액을 제조하기 위하여 $MAPbI_3$, $MAPbBr_3$, $MAPbCl_3$의 각 단일 할로겐 조성 용액을 제조한 후 할로겐 이온의 몰 비율과 동일한 몰 비율로 혼합한다.

[0115] 여기서, 상기 $MAPbI_3$, $MAPbBr_3$, $MAPbCl_3$의 단일 할로겐 조성 용액은 하기와 같이 제조한다.

[0116] $MAPbI_3$의 단일 할로겐 조성 용액은 극성 용매인 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide; DMSO)에 원료 분말인 MAI와 PbI_2 를 0.01 M 내지 5 M로 용해하여 만들었다. 또한, $MAPbBr_3$의 단일 할로겐 조성 용액은 극성 용매인 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide; DMSO)에 원료 분말인 MABr과 $PbBr_2$ 를 0.01 M 내지 5 M로 용해하여 만들었다. 또한, $MAPbCl_3$의 단일 할로겐 조성 용액은 극성 용매인 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide; DMSO)에 원료 분말인 MACl과 $PbCl_2$를 0.01 M 내지 5 M로 용해하여 만들었다.

[0117] 그런 다음, 페로브스카이트 복합 할로겐화물 박막을 제조하기 위하여 혼합 할로겐 조성 용액을 5 분 내지 20 분 동안 UV-오존 처리된 기판 상부에 적하한 후 1000 rpm 내지 8000 rpm에서 10 초 내지 3 분 동안 스핀 코팅하였고, 균일한 모폴로지의 박막을 위해 스핀 코팅 시작 후 5 초 내지 20 초 이내에 0.2 mL 내지 3.0 mL의 디에틸에테르(DEE)를 분사하였다. 상기 스핀 코팅 후, 40 ℃ 내지 80 ℃와 85 ℃ 내지 120 ℃에서 각각 20 초 내지 5 분, 8 분 내지 1 시간 동안 열처리하여 잔존 용매들을 제거하여 페로브스카이트 혼합 할로겐화물 박막을 제조한다.

[0118] 또한, 페로브스카이트 할로겐화물 박막 제조방법은

[0119] 페로브스카이트 할로겐화물 박막 제조방법으로서

[0120] 기계화학적 합성방법으로 2성분계 할로겐 원소 또는 3성분계 할로겐 원소의 페로브스카이트 할로겐화물 분말을 화학양론적 조성으로 합성한 후

[0121] 청색광을 수광하는 조성 영역을 도출한 다음

[0122] 상기 조성 영역의 페로브스카이트 할로겐화물 박막을 용액방식으로 제조하는 것을 포함할 수 있다.

[0123] 여기서, 상기 페로브스카이트 할로겐화물 박막 제조방법의

[0124] 상기 기계화학적 합성방법은

[0125] 1) AX(X=I, Br, 또는 Cl)와 MX_2(X=I, Br, 또는 Cl)를 비극성 용매와 혼합한 후 볼과 함께 용기에 넣고 볼밀링한 다음 상기 비극성 용매를 제거하여 단일 할로겐 조성의 AMX_3(X=I, Br, 또는 Cl) 페로브스카이트 할로겐화물 분말을 제조하는 단계; 및

[0126] 2) 상기 단일 할로겐 조성의 AMX_3(X=I, Br, 또는 Cl) 페로브스카이트 할로겐화물 분말을 혼합한 후 볼과 함께 용기에 넣고 볼밀링하여 혼합 할로겐 조성의 페로브스카이트 할로겐화물 분말을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0127] 일 실시예에 있어서, 상기 페로브스카이트 할로겐화물 박막 제조방법으로는 우선 기계화학적 합성방법으로 페로브스카이트 할로겐화물 분말을 다양한 조성으로 체계적으로 합성하여 기초 물성을 확인한 후, 청색광 수광 또는 발광하는 조성 영역을 확립하여 상기 용액 방식으로 제조한다.

[0128] 먼저, 단일 조성 $MAPbI_3$, $MAPbBr_3$, $MAPbCl_3$ 페로브스카이트 할로겐화물 분말은 이에 해당하는 원료 분말인 각각의 MAI(Methylammonium Iodide)와 PbI_2, MABr(Methylammonium Bromide)와 $PbBr_2$, MACl(Methylammonium Chloride)와 $PbCl_2$를 지르코니아 볼 및 비극성 매질인 디에틸에테르(diethyl ether; DEE)와 혼합하여 5 시간 내지 36 시간 동안 볼밀링하는 기계화학적 방법으로 합성한다.

[0129] 상기 볼밀링 후 디에틸에테르(DEE)를 30 ℃ 내지 80 ℃ 오븐에서 2 시간 내지 8시간 건조하여 제거한 후 합성된 분말을 수득한다.

[0130] 혼합 할로겐 조성의 페로브스카이트 할로겐화물 분말은 할로겐 이온의 몰 비율과 동일한 몰 비율의 $MAPbI_3$, $MAPbBr_3$, $MAPbCl_3$ 분말을 혼합하여 상기와 동일한 기계화학적 방법으로 합성한다.

[0131] 그런 다음, 상기 단일상 영역에서 페로브스카이트 할로겐화물 분말의 밴드갭을 측정하여, 청색광(Blue), 녹색광(Green), 적색광(Red) 각각에 맞는 조성 범위를 확립한 후, 원하는 청색광의 조성을 획득한다.

[0132] 그 후, 상기 청색광을 수광하는 조성 영역의 페로브스카이트 할로겐화물 박막을 상기 용액방식으로 제조한다.

[0133] 또한, 본 발명은 상기 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막 또는 상기 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 할로겐화물 박막 제조방법을 이용하여 제조된 광센서 소자, 이미지 센서 소자, 발광 다이오드(LED) 소자, 태양전지, 또는 광전 변환소자를 제공한다.

[0134] 여기서, 상기 광센서 소자는 단일차원으로 청색광을 수광하는 전자소자일 수 있고, 상기 이미지 센서 소자는 2차원 이상의 다차원으로 청색광을 수광하는 전자소자일 수 있고, 상기 발광 다이오드 소자는 청색광을 발광하는 전자소자일 수 있고, 상기 태양전지는 청색광을 수광하는 전자소자일 수 있고, 상기 광전 변환소자는 청색광을 수광하는 소자일 수 있다.

[0135] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다.

[0136] <합성예> 페로브스카이트 할로겐화물 분말 합성 및 밴드갭 측정

[0137] 청색광, 녹색광, 적색광을 선택적으로 수광하는 3성분계 페로브스카이트 할로겐화물 박막을 제조하기 위하여 우선 기계화학적 합성방법으로 페로브스카이트 할로겐화물 분말을 도 1과 같은 조성으로 체계적으로 합성하여 기초 물성을 확인하였다,

[0138] 도 1은 $MAPbI_3$, $MAPbBr_3$, $MAPbCl_3$의 삼원상태도로서, 분홍색 영역은 단일상, 회색과 파란색 영역은 다중상 영역이다.

[0139] 도 1과 같이, 페로브스카이트 할로겐화물 분말의 삼원상태도를 통해 단일상 영역을 도출하였고, 단일상 영역의 상기 페로브스카이트 할로겐화물 분말을 습식 볼밀링을 이용한 기계화학적 방법으로 하기와 같이 합성하였다.

[0140] 단일 조성 $MAPbI_3$, $MAPbBr_3$, $MAPbCl_3$ 페로브스카이트 할로겐화물 분말은 이에 해당하는 원료 분말인 각각의 MAI(Methylammonium Iodide)와 PbI_2, MABr(Methylammonium Bromide)와 $PbBr_2$, MACl(Methylammonium Chloride)와 $PbCl_2$를 지르코니아 볼 및 비극성 매질인 디에틸에테르(diethyl ether; DEE)와 혼합하여 15시간 동안 상온에서 볼밀링하는 기계화학적 방법으로 합성하였다. 상기 볼밀링 후 디에틸에테르(DEE)를 40 ℃ 오븐에서 4 시간 동안 건조하여 제거한 후 합성된 분말을 수득하였다.

[0141] 혼합 할로겐 조성의 페로브스카이트 할로겐화물 분말은 할로겐 이온의 몰 비율과 동일한 몰 비율의 $MAPbI_3$, $MAPbBr_3$, $MAPbCl_3$ 분말을 혼합하여 상기와 동일한 기계화학적 방법으로 합성하였다.

[0142] 그런 다음, 상기 단일상 영역에서 도 2와 같이 페로브스카이트 할로겐화물 분말의 밴드갭을 측정하였고, 청색광(Blue), 녹색광(Green), 적색광(Red) 각각에 맞는 조성 범위를 확립할 수 있었다.

[0143] 도 2는 페로브스카이트 할로겐화물 분말의 광학적 밴드갭의 삼성분계 다이어그램이다.

[0144] 도 2와 같이, 청색으로 표시되는 밴드갭 영역은 청색광을 수광 또는 발광하는 영역이고, 녹색으로 표시되는 밴드갭 영역은 녹색광을 수광 또는 발광하는 영역이고, 적색으로 표시되는 밴드갭 영역은 적색광을 수광 또는 발광하는 영역이다.

[0145] <실시예 1 ~ 9> 페로브스카이트 혼합 할로겐화물 박막 제조

[0146] 청색광을 수광 또는 발광하는 할로겐화물 박막의 수요를 충족하기 위하여 페로브스카이드 혼합 할로겐 조성 용액을 스핀 코팅하는 용액 공정으로 페로브스카이트 혼합 할로겐화물 박막을 제조하였다.

[0147] 혼합 할로겐 조성 용액은 하기와 같이 제조한 $MAPbI_3$, $MAPbBr_3$, $MAPbCl_3$의 단일 할로겐 조성 용액을 할로겐 이온의 몰 비율과 동일한 몰 비율로 혼합하여 만들었다.

[0148] $MAPbI_3$의 단일 할로겐 조성 용액은 극성 용매인 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide; DMSO)에 원료 분말인 MAI와 PbI_2 를 0.5 M로 용해하여 만들었다. 또한, $MAPbBr_3$의 단일 할로겐 조성 용액은 극성 용매인 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide; DMSO)에 원료 분말인 MABr과 $PbBr_2$ 를 0.5 M로 용해하여 만들었다. 또한, $MAPbCl_3$

의 단일 할로겐 조성 용액은 극성 용매인 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide; DMSO)에 원료 분말인 MACl과 $PbCl_2$를 0.5 M로 용해하여 만들었다.

[0149] 도 3은 페로브스카이트 혼합 할로겐화물 박막의 조성 및 밴드갭 그래프이다.

[0150] 그리고, 도 3의 1 내지 9의 페로브스카이트 복합 할로겐화물 박막을 제조하기 위하여 혼합 할로겐 조성 용액을 20 분 동안 UV-오존 처리된 기판 상부에 적하한 후 4000 rpm에서 20 초 동안 스핀 코팅하였고, 균일한 모폴로지의 박막을 위해 스핀 코팅 시작 후 9 초에 0.5 mL의 디에틸에테르(DEE)를 분사하였다. 상기 스핀 코팅 후, 65 ℃와 100 ℃에서 각각 1 분, 10 분 동안 열처리하여 잔존 용매들을 제거하여 도 3의 1 내지 9의 각 조성에 따른 페로브스카이트 혼합 할로겐화물 박막을 제조하였다.

[0151] 그리고, 상기 페로브스카이트 혼합 할로겐화물 박막의 화학 조성을 에너지 분산 X선 분광법(EDS)으로 분석하여 하기 표 1에 나타내었다.

[0152] 또한, 각 페로브스카이트 혼합 할로겐화물 박막의 밴드갭을 측정하여 표 1에 나타내었고, 상기 밴드갭(eV)을 파장(nm)으로 환산하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0153] 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 혼합 할로겐화물 박막의 화학 조성 및 밴드갭

실시예	박막 조성 번호	타겟 화학 조성	EDS 분석 화학 조성	밴드갭(eV)	파장(nm)
실시예 1	1	$MAPb(Br_{0.6}Cl_{0.4})_3$	$MAPb(Br_{0.67}Cl_{0.33})_3$	2.503	495
실시예 2	2	$MAPb(I_{0.1}Br_{0.5}Cl_{0.4})_3$	$MAPb(I_{0.06}Br_{0.55}Cl_{0.39})_3$	2.484	499
실시예 3	3	$MAPb(Br_{0.5}Cl_{0.5})_3$	$MAPb(Br_{0.56}Cl_{0.44})_3$	2.584	480
실시예 4	4	$MAPb(I_{0.1}Br_{0.4}Cl_{0.5})_3$	$MAPb(I_{0.07}Br_{0.46}Cl_{0.47})_3$	2.563	484
실시예 5	5	$MAPb(Br_{0.4}Cl_{0.6})_3$	$MAPb(Br_{0.47}Cl_{0.53})_3$	2.670	464
실시예 6	6	$MAPb(I_{0.05}Br_{0.35}Cl_{0.6})_3$	$MAPb(I_{0.02}Br_{0.40}Cl_{0.58})_3$	2.690	461
실시예 7	7	$MAPb(Br_{0.3}Cl_{0.7})_3$	$MAPb(Br_{0.33}Cl_{0.67})_3$	2.748	451
실시예 8	8	$MAPb(I_{0.033}Br_{0.267}Cl_{0.7})_3$	$MAPb(I_{0.01}Br_{0.291}Cl_{0.699})_3$	2.760	449
실시예 9	9	$MAPb(Br_{0.2}Cl_{0.8})_3$	$MAPb(Br_{0.23}Cl_{0.77})_3$	2.825	439

[0154] 표 1의 실시예 1 내지 9와 같이, 청색광을 수광 또는 발광하는 페로브스카이트 혼합 할로겐화물 박막으로 2성분계 혼합 할로겐화물 박막과 3성분계 혼합 할로겐화물 박막을 제조하였고, 박막 조성 번호 1 내지 박막 조성 번호 9로 표기하였다.

[0155] 상기 실시예 1 내지 9의 페로브스카이트 혼합 할로겐화물 박막은 청색광을 수광 또는 발광할 수 있는 영역대의 밴드갭을 나타내었다.

[0156] 또한, 상기 실시예 1 내지 9의 페로브스카이트 혼합 할로겐화물 박막의 물성을 분석하여 하기에 나타내었다.

[0157] 도 4a는 실시예 1 내지 9의 페로브스카이트 혼합 할로겐화물 박막의 X-ray 회절 분석법(XRD)의 분석 결과 그래프이고, 도 4b는 실시예 1 내지 9의 페로브스카이트 혼합 할로겐화물 박막의 자외선-가시광선 분광법(UV-Vis spectroscopy)의 분석 결과 그래프이고, 도 4c는 실시예 1 내지 9의 페로브스카이트 혼합 할로겐화물 박막의 밴드갭 그래프이다.

[0158] 도 4a와 같이, 상기 실시예 1 내지 9의 페로브스카이트 혼합 할로겐화물 박막의 XRD 분석 결과 그래프에서 모두 정육면체인 입방정계(Cubic) 결정구조로서 이차상이 없고, a축으로 배향이 되어 있었다.

[0159] 또한, 도 4b와 같은 상기 실시예 1 내지 9의 페로브스카이트 혼합 할로겐화물 박막의 UV-Vis 측정 결과로부터 표 1의 밴드갭을 얻을 수 있었다. 여기서, 450 nm 파장의 광원에 대해서는 흡광도(absorbance)는 유사하였으나 5번 박막 조성이 조금 높았다.

[0160] 또한, UV-Vis 측정 결과로부터 도 4c의 밴드갭 그래프를 얻을 수 있었다.

[0161] 도 4c와 같이, 상기 실시예 1 내지 9의 페로브스카이트 혼합 할로겐화물 박막의 밴드갭은 모두 청색광 수광 또는 발광의 밴드갭 영역대를 나타내었다.

[0162] <비교예 1 ~ 3> 페로브스카이트 단일 할로겐화물 박막 제조

[0163] 페로브스카이트 단일 할로겐화물 박막은 스핀 코팅을 이용한 용액 공정으로 합성하였다. $MAPbI_3$의 단일 할로겐 조성 용액은 극성 용매인 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide; DMSO)에 원료 분말인 MAI와 PbI_2 를 0.5 M로 용해하여 만들었다. 또한, $MAPbBr_3$의 단일 할로겐 조성 용액은 극성 용매인 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide; DMSO)에 원료 분말인 MABr과 $PbBr_2$ 를 0.5 M로 용해하여 만들었다. 또한, $MAPbCl_3$의 단일 할로겐 조성 용액은 극성 용매인 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide; DMSO)에 원료 분말인 MACl과 $PbCl_2$를 0.5 M로 용해하여 만들었다.

[0164] 페로브스카이트 단일 할로겐화물 박막을 제조하기 위하여 각각의 $MAPbI_3$, $MAPbBr_3$, $MAPbCl_3$의 단일 할로겐 조성 용액을 20 분 동안 UV-오존 처리된 기판 상부에 적하한 후 4000 rpm에서 20 초 동안 스핀 코팅하였고, 균일한 모폴로지의 박막을 위해 스핀 코팅 시작 후 9 초에 0.5 mL의 디에틸에테르(DEE)를 분사하였다. 상기 스핀 코팅 후, 65 ℃와 100 ℃에서 각각 1 분, 10 분 동안 열처리하여 잔존 용매들을 제거하여 페로브스카이트 단일 할로겐화물 박막을 제조하였다.

[0165] 그리고, 상기 페로브스카이트 단일 할로겐화물 박막의 화학 조성을 에너지 분산 X선 분광법(EDS)으로 분석하여 하기 표 2에 나타내었다.

[0166] 또한, 상기 페로브스카이트 단일 할로겐화물 박막의 밴드갭을 측정하여 표 2에 나타내었고, 상기 밴드갭(eV)을 파장(nm)으로 환산하여 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0167] 페로브스카이트 단일 할로겐화물 박막의 화학 조성 및 밴드갭

비교예	박막	화학 조성	밴드갭(eV)	파장(nm)
비교예 1	단일 할로겐화물	$MAPbI_3$	1.54	805
비교예 2	단일 할로겐화물	$MAPbBr_3$	2.25	551
비교예 3	단일 할로겐화물	$MAPbCl_3$	2.97	417

[0168] 표 2와 같이, $MAPbI_3$ 화학조성의 단일 할로겐화물 박막은 1.54 eV 밴드갭을 나타내고, 상기 밴드갭의 파장 환산값은 805 nm 이였다.

[0169] 또한, $MAPbBr_3$ 화학조성의 단일 할로겐화물 박막은 2.25 eV 밴드갭을 나타내고, 상기 밴드갭의 파장 환산값은 551 nm 이였다.

[0170] 또한, $MAPbCl_3$ 화학조성의 단일 할로겐화물 박막은 2.97 eV 밴드갭을 나타내고, 상기 밴드갭의 파장 환산값은 417 nm 이였다.

[0171] 상기 단일 할로겐화물 박막의 밴드갭과 밴드갭의 파장 환산값은 청색광, 녹색광, 적색광을 대표하지 못하므로, 정확하고 강도 높은 청색광, 녹색광, 적색광을 수광 또는 발광하기 위하여 밴드갭 조정이 필요한 것으로 나타났다.

[0172] <적용예 1 ~ 9> 청색광 페로브스카이트 혼합 할로겐화물 광센서 제작

[0173] 청색광을 수광하는 상기 실시예 1 내지 9의 페로브스카이트 혼합 할로겐화물 박막을 이용하여 청색광 페로브스카이트 혼합 할로겐화물 광센서를 도 5a의 모식도와 같이 박막 공정으로 제조하였다.

[0174] 도 5a는 광센서 소자의 모식도이고, 도 5b는 상기 광센서 소자의 일 실시예의 단면 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

[0175] 도 5a와 같이, 상기 청색광 페로브스카이트 혼합 할로겐화물 광센서 소자는 '투명 전극/전자수송층/광흡수층/정공수송층/금속 전극'의 수직형 광다이오드 구조로 제작하였다. 상기 수직형 광다이오드 구조의 각 층은 'tin doped indium oxide(ITO)/SnO_2/$MAPb(IxBryClz)_3$/Spiro-OMeTAD/Au'로 구성하였다.

[0176] 또한, 상기 실시예 1 내지 실시예 9의 청색광 페로브스카이트 혼합 할로겐화물 박막으로 제작된 광센서의 도 5b와 같은 단면 SEM 이미지에서 청색광 페로브스카이트 혼합 할로겐화물 박막인 상기 광흡수층의 두께는 박막 조성에 무관하게 약 70 nm로 동일하였다.

[0177] 도 6a 내지 도 6i는 서로 다른 광 세기에 대한 각 박막 조성 기반 광센서 소자의 I-V 곡선을 보여주는 그래프이다.

[0178] 도 6a 내지 도 6i에서 광원으로 대표적인 청색 파장의 레이저인 파장 450 nm의 레이저를 사용하였다. 상기 각 박막 조성 기반 광센서 소자는 인가 광 세기가 증가할수록 더 큰 광전류를 생성하였으나 증가폭은 박막 조성에 따라 상이하였다.

[0179] 도 7a 내지 도 7f는 각 박막 조성 기반 광센서의 특성 그래프로서, 도 7a는 온/오프 비율(on/off ratio), 도 7b는 응답성(responsivity)과 검출도(detectivity), 도 7c는 암전류 밀도(dark current density), 도 7d는 시간에 따른 온/오프 변조(on/off modulation), 도 7e는 외부 양자 효율(external quantum efficiency; EQE), 그리고 도 7f는 450 nm 파장에 대한 외부 양자 효율(EQE)을 나타내는 그래프이다.

[0180] 도 7a 내지 도 7c는 전류-전압(I-V) 곡선을 기반으로 광원 세기 30.9 mW/cm^2, 외부 전압 -0.02 V에서 구해진 주요 광센서 특성을 박막 조성에 따라 제시한 그래프이다. 여기서, 광원의 세기를 고려하지 않고 단지 광 조사하지 않음과 광 조사에 따른 전류의 차이를 비율로 나타내는 온/오프 비율(on/off ratio)은 적용예 1에서 적용예 5로 갈수록 증가하다 이후 급격히 감소하는 경향을 보였다.

[0181] 또한, 입사 광원의 세기에 대한 광전류의 비율로, 광센서가 주어진 광 신호에 대해 얼마나 효율적으로 응답할 수 있는가를 나타내는 응답성(responsivity) 또한 유사한 경향을 보이며 적용예 5에서 가장 우수하였다. 그리고, 얼마나 약한 빛을 소자가 검출할 수 있는가를 나타내는 검출도(detectivity)도 마찬가지로 적용예 5에서 가장 우수하였다.

[0182] 광센서 소자가 가진 기본적인 노이즈의 정도로 나타내어 질 수 있는 암전류 또한 적용예 5에서 가장 낮았다.

[0183] 도 7d는 일정한 세기의 레이저를 20초 간격으로 온(on), 오프(off)할 때, 소자의 전류 변화를 보여는 것으로, 이는 광에 대한 소자의 안정성을 보여준다. 광센서 모든 소자는 시간이 지남에 따라 전류가 급격히 변화하지 않고 일정한 값을 유지하는 것을 확인할 수 있다. 각 광센서 소자들의 온/오프 변조(on/off modulation)에 대한 전류 측정 결과는 전류-전압(I-V) 곡선 결과와 유사한 경향을 보여 측정 결과의 신뢰성이 높음을 알 수 있었다.

[0184] 도 7e는 각 광센서 소자들에 대해 입사된 광자 수 대비 생성 전자의 수의 비율을 나타내는 파장에 따른 외부 양자 효율 측정 결과를 나타낸다. 도 7f의 광센서 특성 측정에 이용한 450 nm 광원에 대한 외부 양자 효율을 비교한 결과 적용예 5에서 가장 높은 외부 양자 효율을 보였고, 각 조성에 따른 증가 및 감소 추이는 앞선 측정 결과와 유사하였다.

[0185] 주요 광센서 특성의 구체적 수치는 표 3에 요약하여 나타내었다.

표 3

[0186] 각 박막 조성 기반 광센서 특성 요약

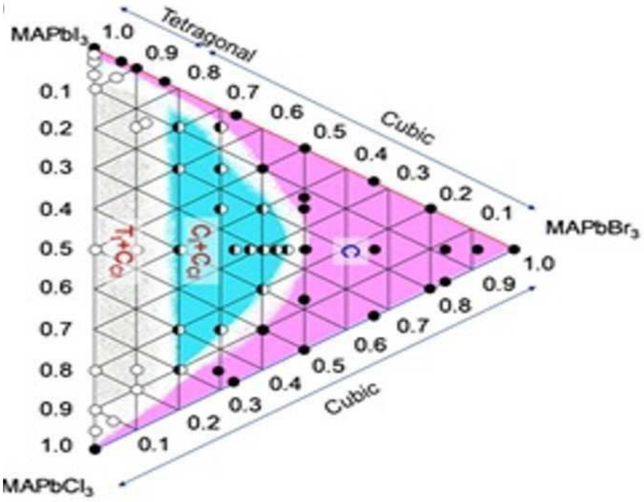
적용예	박막 조성 번호	On/Off ratio	Responsivity (A/W)	Detectivity ($x10^{10}$ Jones)	J_{dark} ($x10^{-6}$ A/cm^2)	EQE at 450 nm (%)
적용예 1	1	52.88	0.0257	1.896	5.7	10.05
적용예 2	2	71.86	0.0339	2.540	5.6	11.01
적용예 3	3	99.99	0.0446	3.438	5.3	15.46
적용예 4	4	166.0	0.0543	4.888	3.9	17.01
적용예 5	5	306.7	0.0771	7.920	3.0	20.32
적용예 6	6	113.2	0.0402	3.472	4.2	12.42
적용예 7	7	8.219	0.0029	0.248	4.3	3.641

적용예 8	8	3.880	0.0014	0.117	4.6	1.640
적용예 9	9	0.6728	0.0002	0.016	3.1	0.1696

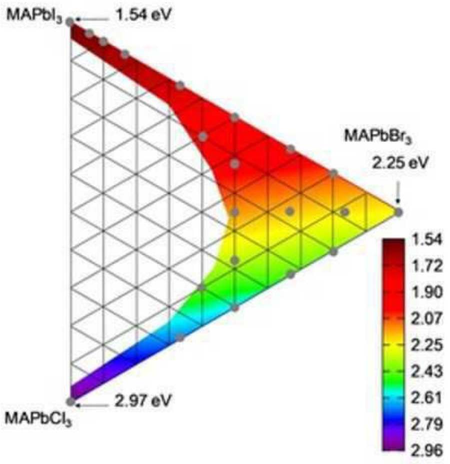
[0187] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 박막을 이용하여 제조된 광전 변환소자.

도면

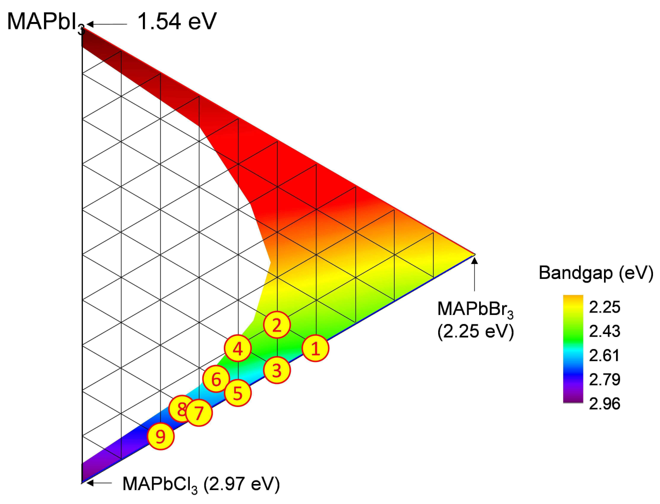
도면1



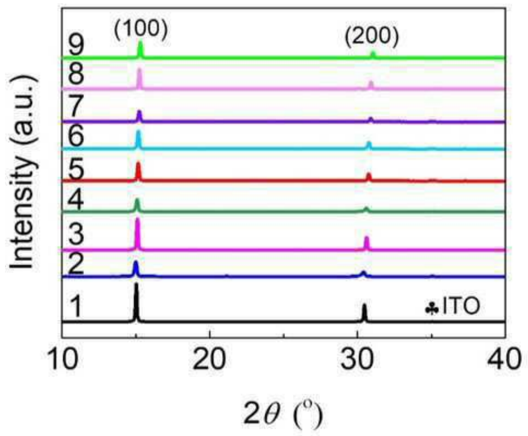
도면2



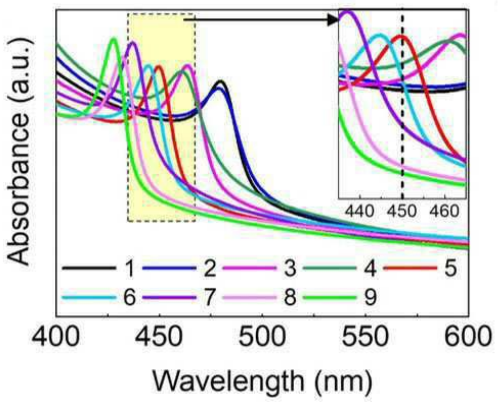
도면3



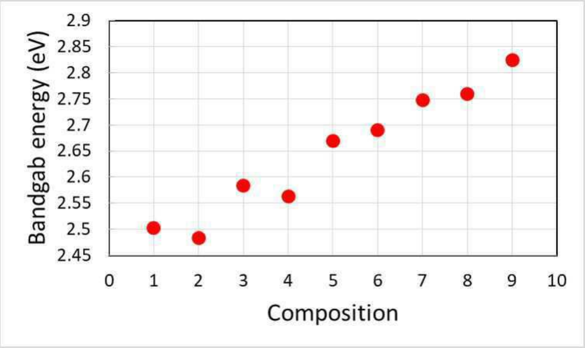
도면4a



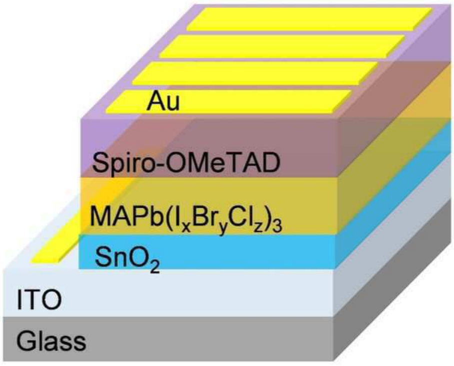
도면4b



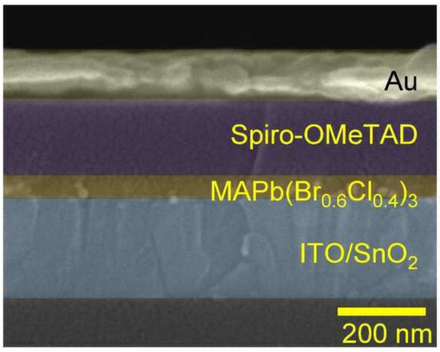
도면4c



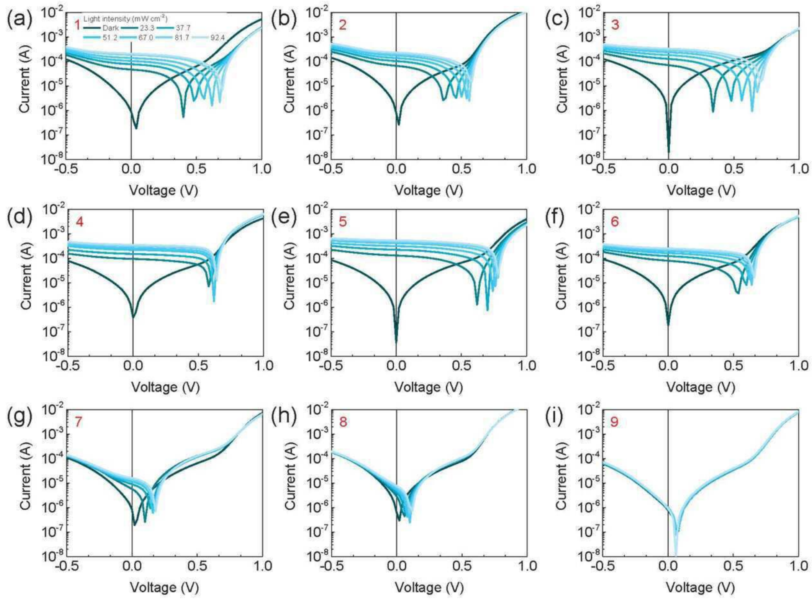
도면5a



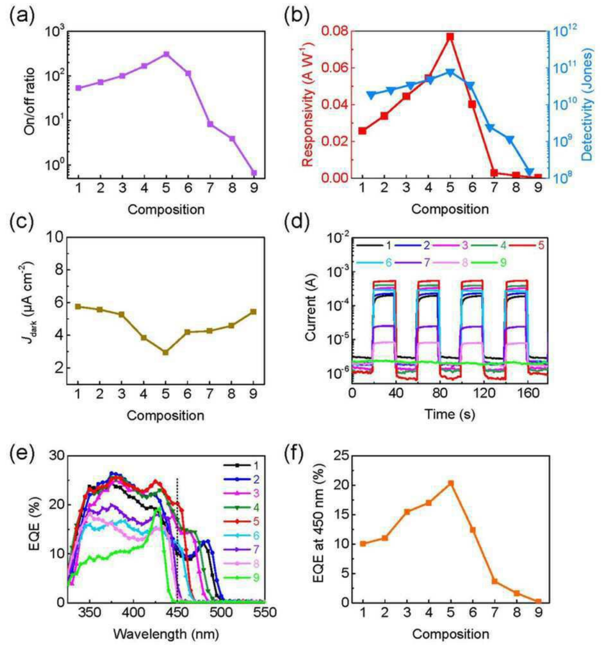
도면5b



도면6


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
(g)
(h)
(i)
Current (A)
Voltage (V)
Light intensity (mW cm⁻²)
Dark
23.3
37.7
51.2
67.0
81.7
92.4

도면7


(a)
On/off ratio
Composition
(b)
Responsivity (A W⁻¹)
Detectivity (Jones)
Composition
(c)
J_dark (μA cm⁻²)
Composition
(d)
Current (A)
Time (s)
(e)
EQE (%)
Wavelength (nm)
(f)
EQE at 450 nm (%)
Composition